

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	454.801	
	4-1-77	

P. - 64.874

PATENTE DE INVENCION

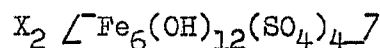
FRANCE
No 76 00410

③ PRIORIDADES:		
③① NUMERO	③② FECHA	③③ PAIS
76/00410	15 NOV. 1977	9-1-76
CONCEDIDA		
Francia		
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	④⑧ CLASIFICACION INTERNACIONAL	④⑨ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01G	
④④ TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO DE VALORACION DE UN RESIDUO RICO EN HIERRO"		
④⑤ SOLICITANTE (ES)		
COMPAGNIE ROYALE ASTURIENNE DES MINES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Sede social: Place de la Liberté, Bruselas, Bélgica; Sede administrativa: 42 Avenue Gabriel, Paris (8ème) Seine, Francia.		
④⑥ INVENTOR (ES)		
Paule Dreulle y Alain van Ceulen		
④⑦ TITULAR (ES)		
④⑧ REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 La invención se refiere a un procedimiento de valoración de residuos ricos en hierro, procedentes de la producción de cinc por vía hidrometalúrgica.

5 Los procedimientos de producción de cinc por vía hidrometalúrgica, permiten tratar minerales ricos en hierro. Este modo de producción del cinc va acompañado por la formación de residuos, especialmente de residuos ricos en hierro, cuya masa puede alcanzar la cuarta parte de la masa de mineral tratada. Estos residuos se presentan en forma
10 de lodos y se almacenan actualmente en las zonas de descarga. Estas zonas deben presentar una estanqueidad perfecta para evitar la contaminación del medio ambiente por la fuga de residuos. En efecto, estos residuos ricos en hierro pueden hidrolizarse bajo la influencia de los agentes atmosféricos y contaminar los alrededores, en caso de fuga.

15 La invención tiene por objeto un procedimiento de valoración de estos residuos ricos en hierro y, especialmente, del residuo conocido por el nombre de jarosita. La jarosita posee la fórmula teórica



en la que X representa un metal alcalino o amonio. Esta fórmula muestra que la jarosita contiene cantidades sustanciales de ión sulfato, hasta el punto de que el desecho de los residuos que contienen estos iones sulfato entraña un
25 consumo correspondiente de ácido sulfúrico en la unidad de producción de cinc por vía hidrometalúrgica. En la práctica, la jarosita preparada industrialmente, tiene una composición diferente de la composición teórica. Especialmente, precipita arrastrando cinc y contiene diversas impurezas contenidas en los minerales de cinc. El procedimiento según la in-
30

1 vención suprime el almacenamiento de la jarosita y todos --
los inconvenientes que van unidos a él.

La invención propone un procedimiento de valora-
ción de residuos ricos en hierro, del tipo de la jarosita,
5 procedentes de la producción de cinc por vía hidrometalúr-
gica, caracterizado porque se calcina el residuo hasta ---
transformación sensiblemente completa de las sales de hie-
rro en óxido, se recuperan los productos volátiles despren-
didos durante la calcinación, se lavan los productos sólidos
10 dos de calcinación para la obtención de un pigmento rojo de
hierro, y se tratan los productos volátiles recuperados pa-
ra obtener un compuesto que comprende aniones sulfato.

Los pigmentos rojos de hierro tienen un valor co-
mercial bastante elevado para justificar por sí mismo el
15 procedimiento. Estos pigmentos rojos entran en la composi-
ción de pinturas anticorrosivas y sirven para colorear cier-
tos materiales de construcción, tales como betunes, ladri-
llos y tejas. Por otra parte, el tratamiento de los produc-
tos volátiles permite obtener, bien sea ácido sulfúrico que
20 se puede recircular, o bien sulfato cálcico dihidratado de
la misma composición que el yeso y que puede ser transfor-
mado en escayola.

Ventajosamente, el residuo que contiene hierro se
calienta en una primera etapa, a una temperatura comprendi-
25 da entre 300 y 500°C, para recuperar agua y amoníaco de com-
posición. Después, el residuo se calienta, en una segunda
etapa, entre 500 y 900°C, ajustándose la temperatura, las
condiciones de óxido-reducción y la duración de esta segun-
da etapa de calcinación, para obtener un tinte de pigmento
30 de hierro deseado, y se recuperan los óxidos de azufre vo-

1 latilizados.

Como variante, el residuo que contiene hierro, se calienta entre 500 y 900°C directamente.

5 El residuo calcinado puede ser lixiviado, a una temperatura por lo menos igual a la ambiente, con agua a un pH determinado inferior a 7, se retiene el producto lixiviado sobre un filtro, se le lava y se le tritura hasta micronización. Se eliminan así los sulfatos solubles que depreciarían el pigmento. El ajuste del pH del agua de lixiviación puede efectuarse por adición de ácido sulfúrico.

10 Los productos volátiles desprendidos por encima de los 500°C pueden ser desprovistos de polvo antes del tratamiento de recuperación, a una temperatura superior al punto de rocío de estos productos volátiles. Los productos desprovistos de polvo pueden ser lavados con ácido sulfúrico concentrado, recuperándose el ácido sulfúrico. Después del lavado con ácido sulfúrico, los productos volátiles son desembarazados de las gotitas de ácido arrastradas, y se recupera el anhídrido sulfuroso.

20 Como variante, los productos volátiles desprendidos se lavan con una lechada de cal, se recogen el sulfito y sulfato de calcio precipitados, se seca al aire el precipitado recogido, y se recupera sulfato de calcio hidratado.

25 Las características y ventajas de la invención se deducirán, por otra parte, de la descripción que sigue, a título de ejemplo, con referencia al dibujo adjunto, que representa el esquema de las operaciones sucesivas del tratamiento según la invención.

30 Según el procedimiento elegido, la jarosita se calienta a una temperatura comprendida entre 300 y 500°C; a

1 esta temperatura, los productos volátiles desprendidos es-
tán constituidos parcialmente por agua; cuando el metal al-
calino de la jarosita es amonio, ésta desprende, además, --
amoníaco y nitrógeno, descomponiéndose una parte de los --
5 iones amonio para producir nitrógeno. Los líquidos amonia-
cales de condensación se recuperan.

Después, la jarosita se calienta a una temperatu-
ra comprendida entre 500 y 900°C, para descomponer los sul-
fatos de hierro. Las condiciones de calcinación, tempera-
10 tura, duración, poder de oxido-reducción de la atmósfera y,
en una cierta medida, la constitución del aparato de calci-
nación, intervienen para determinar el tinte del pigmento.
Cuando la temperatura varía de 550 a 900°C, el tinte del
pigmento final pasa del rojo anaranjado al rojo violeta. Se
15 escogen, por lo tanto, las condiciones de calcinación en
función del tinte deseado según la demanda.

La etapa de calentamiento entre 300 y 500°C puede
omitirse, especialmente si las cantidades de amoníaco de --
composición de la jarosita son escasas.

20 En el curso de la calcinación entre 500 y 900°C,
los productos volátiles desprendidos comprenden agua y amo-
níaco y una gran cantidad de anhídrido sulfuroso y de anhí-
drido sulfúrico, que resulta de la descomposición de los
sulfatos. Estos productos volátiles arrastran con ellos
25 polvos procedentes del sólido, óxido de hierro o jarosita,
más o menos descompuesta.

El residuo de calcinación contiene óxidos de hie-
rro acompañados por óxido metálico y con una pequeña canti-
dad de sulfatos metálicos que no han sido totalmente descom-
30 puestos. Para la utilización del óxido de hierro como pig-

1 mento, que excluye la presencia de productos solubles, se
envía el residuo de calcinación a una operación de lixivia-
ción con agua pura o ligeramente acidulada con ácido sulfú-
rico, de manera que el pH sea inferior a 7, para evitar la
5 hidrólisis de sulfato metálico. La lixiviación se efectúa
de preferencia a una temperatura inferior a la ambiente, pa-
ra favorecer la eliminación de sulfato soluble.

La lixiviación va seguida de una filtración y de
un lavado para obtener óxido de hierro, mientras que los
10 filtrados pueden ser evacuados hacia las instalaciones de
depuración de aguas residuales de la fábrica. La torta ob-
tenida por filtración se seca y, después, se microniza. Es-
te óxido de hierro es un pigmento de hierro que puede ser
vendido tal cual.

15 Los productos volátiles emitidos durante la calci-
nación a la temperatura comprendida entre 500 y 900°C, se
envían a un aparato de eliminación de polvo, por ejemplo,
del tipo electrostático. La temperatura en este aparato de
eliminación de polvo no debe ser inferior al punto de rocío
20 de los productos volátiles, o al punto de condensación del
ácido sulfúrico que resulta de la combinación de anhídrido
sulfúrico y agua. Si la temperatura fuera inferior al pun-
to de rocío, existiría el riesgo de que la condensación de
ácido sulfúrico en el aparato de eliminación de polvo, en-
25 torpeciera su funcionamiento.

Los gases que salen de la operación de elimina-
ción de polvo, pueden ser enviados a una torre de lavado --
con ácido sulfúrico, o bien a una torre de lavado con lejía
de cal. El lavado con ácido sulfúrico se efectúa con un --
30 ácido concentrado, en el cual son absorbidos el anhídrido

1 sulfúrico, el agua y, eventualmente, el amoníaco. Según
las condiciones de calcinación, es decir según el contenido
de agua y de anhídrido sulfúrico de los productos volátiles
de calcinación, el ácido sulfúrico recogido, enriquecido en
5 anhídrido sulfúrico, puede ser un ácido sulfúrico de concen-
tración menor (alto contenido de vapor de agua y escaso con-
tenido de anhídrido sulfúrico) o un oleum (poco contenido
de vapor de agua y alto contenido de anhídrido sulfúrico).
El ácido sulfúrico recuperado puede ser utilizado de nuevo,
10 parcialmente, en la torre de lavado, y el excedente que con-
tiene eventualmente un poco de sulfato amónico, puede ser
enviado de nuevo a la unidad de producción de cinc por elec-
trólisis.

Los gases que salen de la torre de lavado con áci-
15 do sulfúrico, pasan a un condensador, por ejemplo, un con-
densador electrostático, para eliminar y recuperar las go-
titas de niebla sulfúrica arrastradas por el anhídrido sul-
furoso. El anhídrido sulfuroso que sale, puede ser envia-
do a una unidad de producción de ácido sulfúrico por oxida-
20 ción catalítica. El anhídrido sulfuroso puede ser recupe-
rado igualmente, tal cual, para ser vendido en esta forma.

Los gases desprovistos de polvo pueden ser envia-
dos a una torre de lavado con una lejía de cal. El agua se
condensa, los anhídridos sulfuroso y sulfúrico reaccionan
25 con el hidróxido cálcico para dar sulfito y sulfato de cal-
cio hidratados. Si los productos volátiles desprovistos de
polvo contienen amoníaco, este gas se disuelve en agua has-
ta saturación y el exceso se desprende y se recupera, se se-
para el precipitado de sulfito y sulfato de calcio por fil-
30 tración del agua que contiene un poco de cal, y el precipi-

1 tado se seca al aire. En el curso de este secado, el sul-
fito de calcio se oxida a sulfato de calcio de tal modo que
el producto secado es sulfato de calcio dihidratado, de la
misma composición que el yeso natural, y que puede ser así
5 transformado en escayola de la manera clásica. Por otra
parte, si el sulfato de calcio hidratado no puede ser ven-
dido a un precio suficiente, puede ser almacenado o evacua-
do sin problema de contaminación, puesto que su composición
es la de un producto natural.

10

EJEMPLO 1:

Calcinación a 450°C de una jarosita que contiene
2,2% de amoníaco.

Se calientan 500 g de jarosita a 450°C, durante
ocho horas.

15

Después de la calcinación, la jarosita no pesa
más que 424 g y contiene 0,2% de amoníaco. Por lo tanto,
se han perdido 76 g. La masa de vapores condensados es de
75 g. El líquido recogido tiene la composición ponderal si-
guiente: agua 65 g, amoníaco 1,6 g. Por diferencia, se com-
20 prueba que 8,4 g de amoníaco han dado lugar a 6,9 g de ni-
trógeno.

EJEMPLO 2:

Calcinación directa a 650°C de una jarosita que
contiene 2,2% de amoníaco.

25

La operación de calcinación se efectúa sobre 200
g de jarosita extendidos regularmente en un crisol rectan-
gular de 15 cm x 25 cm. La temperatura se lleva a 650°C du-
rante 30 minutos.

30

Cuando el producto a calcinar se barre con una co-
rriente de aire a razón de 50 litros/hora, la masa de anhí-

1 drido sulfúrico desprendida es de 19 g, y la masa de anhídrido sulfuroso desprendida es de 6 g.

Si la corriente de aire se reemplaza por una corriente de nitrógeno del mismo caudal, la masa de anhídrido sulfúrico desprendida es de 14 g y la masa de anhídrido sulfuroso es de 1,3 g.

La masa de residuo calcinado es de 130 g.

EJEMPLO 3:

Lavado de la jarosita calcinada en el ejemplo 2.
10 Los 130 g obtenidos en el ejemplo 2, se lixivian con 1,300 litros de una solución que contiene 10 g/litro de ácido sulfúrico. La lixiviación se efectúa a la temperatura de 60°C, durante una hora. El cinc soluble se separa entonces de la solución por filtración y lavado. El sólido
15 finalmente obtenido no pesa más que 97 g y presenta muy buenas cualidades como pigmento.

EJEMPLO 4

Absorción de anhídrido sulfúrico en ácido sulfúrico.

20 Los gases provienen de la descomposición de 20 g de jarosita en las condiciones del ejemplo 2.

Los resultados son idénticos, tanto si la calcinación de la jarosita se efectúa por barrido con aire, como con nitrógeno.

25 Los gases atraviesan una serie de dos absorbedores de placa fritada, que contienen, cada uno de ellos, 200 cm³ de ácido sulfúrico del 95%. Se absorbe el 99,5% del anhídrido sulfúrico, pero el anhídrido sulfuroso permanece en su totalidad en los gases.

30 EJEMPLO 5

1 Absorción de los anhídridos sulfuroso y sulfúrico en agua de cal.

5 Los gases proceden de la descomposición de 20 g de jarosita, en las condiciones del ejemplo 2. Los resultados son idénticos tanto si la calcinación de la jarosita se efectúa con barrido con aire, como con nitrógeno.

10 Cuando los gases atraviesan una serie de cuatro absorbedores que contienen cada uno de ellos 200 cm³ de -- agua de cal, se absorben en forma de sulfito y de sulfato de calcio, el 99,6% del conjunto de los gases sulfuroso y sulfúrico.

15 Después de filtración y secado a 100°C de este precipitado, los análisis muestran que todos los iones sulfito han desaparecido transformándose en iones sulfato.

REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Procedimiento de valoración de un residuo rico en hierro del tipo de la jarosita, procedente de la -- producción de cinc por vía hidrometalúrgica, caracterizado porque se calcina el residuo hasta una transformación sensiblemente completa de las sales de hierro en óxido, se re-

30

1 cuperan los productos volátiles desprendidos durante la cal-
cinación, se lavan los productos sólidos de calcinación pa-
ra la obtención de un pigmento rojo de hierro, y se tratan
los productos volátiles recuperados para obtener un compues-
5 to que comprende aniones sulfato.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el residuo que contiene hierro se ca-
lienta, en una primera etapa, a una temperatura comprendida
entre 300 y 500°C, con recuperación de agua y de amoníaco
10 de composición.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,
caracterizado porque el residuo, que contiene hierro y que
está desembarazado de agua y de amoníaco de composición, se
calienta, en una segunda etapa, a una temperatura compren-
15 dida entre 500 y 900°C, ajustándose la temperatura, las con-
diciones de óxido-reducción y la duración de la segunda eta-
pa de calcinación, para obtener un tinte de pigmento de --
hierro deseado, con recuperación de los óxidos de azufre
volatilizados.

20 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el residuo que contiene hierro se ca-
lienta entre 500 y 900°C, ajustándose la temperatura, las
condiciones de óxido-reducción y la duración de la calcina-
ción, para obtener un tinte de pigmento de hierro deseado.

25 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 1ª, 3ª y 4ª, caracterizado porque el resi-
duo calcinado se lixivia, a una temperatura por lo menos --
igual a la temperatura ambiente, con agua a un pH determina-
do e inferior a 7, se retiene el producto lixivado sobre
30 un filtro, se lava, se seca y se tritura hasta un grado de

1 micronización.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, caracterizado porque se ajusta el pH del agua de lixiviación, mediante la adición de ácido sulfúrico.

5 7^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a, 3^a, 4^a, 5^a y 6^a, caracterizado porque los productos volátiles desprendidos por encima de los --- 500°C, son liberados de polvo antes del tratamiento de recuperación, a una temperatura superior al punto de rocío de
10 dichos productos volátiles.

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque los productos volátiles desprovistos de polvo, se lavan con ácido sulfúrico concentrado, recuperándose el ácido sulfúrico.

15 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque después del lavado con ácido sulfúrico concentrado, los productos volátiles se desembarazan de las gotitas de ácido arrastradas, en un condensador conocido, y se recupera al anhídrido sulfuroso.

20 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a o 4^a, caracterizado porque se lavan los productos volátiles desprendidos, con una lechada de cal, se recoge el sulfito y el sulfato de calcio precipitado, se seca al aire el precipitado recogido, y se recupera sulfato de calcio hidratado.
25 do.

11^a.- "PROCEDIMIENTO DE VALORACION DE UN RESIDUO RICO EN HIERRO".

30

1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 08.FEB.1977

P. A.

10 **Fernando de Elizaburu**
Por Poder



15

20

25

JAC.

30

SIGNIFICADO DE LOS SIMBOLOS DE LOS DIBUJOS

A = Jarosita
B = Calentamiento
C = Calcinación
D = Lixiviación
E = Filtración, lavado
F = Solubles
G = Secado y micronización
H = Pigmento de hierro
I = Separación del polvo
J = Lechada de cal
K = Lavado
L = Condensador
M = Oleum
N = Producción de
O = Lavado con lechada de cal
P = Filtración
Q = Aire
R = Secado
S = Filtrado

